



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 365

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 07 82
(21) PV 5070-82

(51) Int. Cl.³

G 01 N 33/24

(40) Zveřejněno 15 03 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)
Autor vynálezu

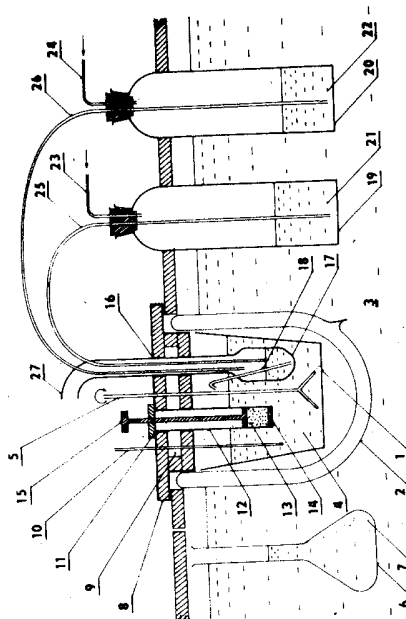
BRANDŠTETR JIŘÍ doc.ing.CSc., BRNO

(54)

Způsob stanovení pucolánové aktivity
silikátových materiálů

Do reakčního roztoku, tvořeného zředěnou silnou minerální kyselinou se vpraví nejprve navážka tuhého vzorku v práškovité formě, pak zředěná kyselina fluorovodíková a nakonec roztok draselné soli, přičemž se po každém přidavku změní změna teploty směsi, způsobená každou ze tří proběhlých reakcí, načež se provede kalibrace navážkami čistého amorfního oxidu křemičitého shodným postupem.

Vynález lze použít v široké míře v silikátové chemii a kontrolním zkouškám kvality v praxi.



Vynález se týká způsobu stanovení pucolánové aktivity silikátových materiálů důležitých pro stavební výrobu a vhodného pro provozní laboratoře.

V různých odvětvích stavebního průmyslu, zejména při výrobě a použití maltovin a stavebních prvků, se účinně uplatňují přirozené i umělé silikáty vykazující pucolánovou aktivitu, to je schopnost reagovat v přítomnosti vody již za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku kalciumsilikát-hydrátů, případně kalciumalumináthydrátů, které způsobují tuhnutí a tvrdnutí hydraulických maltovin.

V přírodě se vyskytující křemičitany těchto vlastností se označují společným názvem pucolány a patří sem například některá sopečná skla, jako tufy, perlity a další látky, například spongility. Z umělých křemičitanů jde především o vedlejší produkty a průmyslové odpady, z nichž na prvním místě jsou strusky a elektrárenské popílký, dále křemičité úlety z různých výroben a jiné. Převážná většina těchto surovin má rozsáhlé použití v průmyslu stavebních hmot jako součást různých pojiv. Tak lze například spongility či popílký vhodných vlastností přidávat do směsných cementů obdobně jako strusku. Elektrárenské popílký mají uplatnění v silničním stavitelství, při výrobě plynosilikátů a podobně. Těmito aktivními přísadami se zvyšuje celkový objem výroby maltovin i stavebních prvků a v případě elektrárenských popílků se současně užitečně likviduje obtížný průmyslový odpad, jehož pravidelné odstraňování je nákladné a činí problémy péči o zlepšování životního prostředí.

Širšímu využití popílků a ostatních pucolánů mohou účinně pomoci detailnější znalosti jejich složení a vlastností.

Kriteria pro posouzení těchto materiálů nejsou jednotná a přihlížejí k rozmanitosti jejich použití. Nejčastěji jsou požadovány jednoduché a rychlé zkoušky, kterých však je k dispozici poměrně málo a většinou vystihují jen některé vlastnosti zkoušeného vzorku.

Nejdůležitějším ukazatelem použitelnosti daného silikátu pro uvedené účely je jeho pucolánová aktivita, způsobená přítomností aktivního oxidu hlinitého, především však obsahem aktivního oxidu křemičitého v amorfní formě, který na rozdíl od krystalických forem reaguje poměrně rychle s roztoky některých silných kyselin i zásad vhodné koncentrace. Na těchto vlastnostech jsou také založeny chemické, případně fyzikálně chemické metody stanovení obsahu aktivního oxidu křemičitého, přímé i nepřímé. Řada metod spočívá na stanovení úbytku hydroxidu vápenatého po stanovené době jeho reakce se zkoušeným pucolánem v přítomnosti přebytku vody, případně postupně během například 28 dní, a to za laboratorní nebo zvýšené teploty. Sledování průběhu této reakce v časové závislosti umožní posoudit hodnotu nejen celkové, ale i počáteční aktivity, kterážto vlastnost má pro uživatele příslušného materiálu zásadní důležitost. Většina metod je založena na sledování rozpouštění pucolánu v roztocích některých silných kyselin nebo zásad, přičemž se převážně stanovuje množství kyseliny křemičité přešlé za danou dobu do roztoku.

Jedna z poměrně mála rychlých a přitom dosti průkazných metod spočívá ve sledování kinetiky rozpouštění navážky zkoušeného vzorku ve směsi kyselin dusičné a fluorovodíkové s následujícím stanovením nerozpuštěného zbytku. Teploměrem se sleduje průběh exotermické reakce v časové závislosti; z poměru rozpouštěcího tepla uvolněného za 5 minut a za 60 minut se určí počáteční pucolánová aktivita, zjištěný nerozpuštěný podíl po jednohodinovém rozpouštění lze považovat za přibližný obsah stabilních, inertních složek.

Tato zkouška má však podstatnou nevýhodu v malé specifickosti, poněvadž podle ní se jako aktivní projeví všechny alkalické látky reagující s přebytkem kyseliny, například magnesit,

kalcit a jiné, které neobsahují vůbec žádný aktivní oxid křemičitý ani oxid hlinitý; nerozpuštěný zbytek může být minimální, ale pucolánová aktivita zkoušeného materiálu je nulová. Je však známo, že z aktivity pucolánu nelze bezprostředně usuzovat na vývoj a hodnoty pevností z něho připraveného pojiva i když tyto pevnosti jsou obsahem pucolanicky aktivních složek značně ovlivňovány. Zcela spolehlivé a úplné údaje o efektu aktivních složek obsažených v pucolánu při dlouhodobém hydratačním procesu probíhajícím v pojivu mohou podat pouze metody kombinující sledování chemických změn ve zkoušené směsi se zkouškami pevností v průběhu alespoň jednoho roku.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob stanovení pucolánové aktivity podle vynálezu, jehož podstatou je, že se do reakčního roztoku, tvořeného silnou anorganickou kyselinou, např. kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou, vpraví nejprve navážka tuhého vzorku v práškovité formě, pak zředěná kyselina fluorovodíková o koncentraci $c/\text{HF} = 1$ až 12 mol/l a nakonec roztok rozpustné draselné soli, s výhodou okyselený nasycený roztok dusičnanu nebo chloridu draselného, přičemž se po každém přidavku měří změna teploty směsi, způsobená každou ze tří proběhlých reakcí, načež se provede kalibrace navážkami čistého amorfního oxidu křemičitého. Podle dalšího významu vynálezu je možno navážku tuhého vzorku v práškovité formě vnášet přímo do směsi kyselin, v níž je silná anorganická kyselina o koncentraci $c/\text{H}^+ = 0$ až 10 mol/l a kyselina fluorovodíková o koncentraci $c/\text{HF} = 0,1$ až 10 mol/l a po proběhlé reakci se přidá roztok rozpustné draselné soli, s výhodou nasycený roztok dusičnanu draselného, přičemž se po každém přidavku změřící změna teploty směsi, způsobená každou z proběhlých reakcí.

Základní výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že umožňuje dostatečně spolehlivé posouzení předloženého materiálu jedním nebo několika rychlými měřeními za použití jednoduchého zařízení. První teplotní impuls je při tomto způsobu stanovení pucolánové aktivity silikátových materiálů přímo úměrný obsahu alkalicky reagujících složek, druhý teplotní impuls je úměrný obsahu látek reagujících jistou rychlostí s kyselinou fluorovodíkovou, což je především aktivní oxid hlinitý a oxid křemičitý, přičemž měření této rychlosti umožňuje určit tzv. počáteční pucolánovou aktivitu vzorku a konečně třetí teplotní impuls umožní specifické zjištění obsahu do roztoku přešlého aktivního oxidu křemičitého. V případě, že zkoušený roztok je alkalicky reagující látkou pucolanicky zcela neaktivní, teplotní impuls první reakce je velmi výrazný, zatímco druhé dva teplotní impulsy jsou zcela nepatrné nebo nulové. Je-li pucolanicky aktivní složkou

oxid hlinitý, je druhý teplotní impuls výraznější a třetí teplotní impuls, určující pouze obsah aktivního oxidu křemičitého v roztoku, je zanedbatelný. Je-li aktivní složkou jak oxid hlinitý, tak i oxid křemičitý, je druhý i třetí teplotní impuls výrazný. Poměr těchto obou složek se určí kalibračním měřením. Jako standard pro kvantitativní vyhodnocení výsledků měření slouží suchý gel amorfního oxidu křemičitého, jehož navážky se zpracují zcela stejným postupem jako zkoušené vzorky pucolánů.

Ze známých zařízení lze k tomuto způsobu stanovení pucolánové aktivity silikátových materiálů po některých úpravách použít reakční roztokové kalorimetry pro stanovení rozpouštěcích tepel. Tyto však mají většinou složitou konstrukci, která neumožňuje jejich využití k rychlým chemickým rozborům a zkouškám, vyžadujícím zařízení s možností snadné a rychlé výměny reakčních roztoků a vzorků. Je známo zařízení, které tento požadavek splňuje, avšak jeho reakční část, tvořená třemi ponornými pipetkami, nevýhodně zvyšuje tepelnou kapacitu měřeného systému.

Je proto výhodné použít tohoto zařízení s upravenou reakční částí, která obsahuje jedinou ponornou pipetku, z níž lze postupně dávkovat dva roztoky různých činidel o různém objemu.

Toto uspořádání umožňuje velice snadné měření, které podle povahy zkoušeného vzorku netrvá déle než 10 až 30 minut, takže za jednu pracovní směnu lze provést několik desítek stanovení.

Způsob stanovení podle vynálezu se provádí na zařízení znázorněném na připojeném výkrese, kde je naznačen schematický řez zařízením v nárysu. Zařízení je tvořeno reakční kádinkou 1 z plastického materiálu, která je vložena v Dewarově nádobě 2, umístěné ve vodní lázni 3. V reakční kádince 1 je reakční roztok 4, v němž je míchadlo 5. V téže vodní lázni 3 je umístěna odměrná banka 6 s reakčním roztokem 7 zředěné kyseliny. Nad Dewarovou nádobou 2 je vysunovatelné víko 8 s isolační vzduchovou mezerou 9 a se zabudovaným teplotním čidlem 10, například termistorem. Ve vysunovatelném víku 8 je otvor 11 pro dávkovač 12 tuhých vzorků 13 uzavřený vodotěsným víčkem 14 a opatřený pístem 15. V druhém otvoru 16 vysunovatelného víka 8

je zabudována ponorná pipetka 17 s výtokovou trubičkou 18. Ve vodní lázni 3 jsou dále umístěny dvě zásobní láhve 19 a 20 s roztoky činidel 21 a 22. Zásobní láhve 19 a 20 jsou spojeny trubičkami 23 a 24 s neznázorněným zdrojem tlakového vzduchu. V zásobních lahvích 19 a 20 jsou dále plnicí trubičky 25 a 26 sahající vždy jedním koncem ke dnu každé zásobní láhve 19 a 20, zatímco jejich druhé konce jsou volitelně hluboko zasunuty do ponorné pipetky 17. Horní konec 27 ponorné pipetky 17 je spojen s neznázorněným zdrojem tlakového vzduchu.

Způsob stanovení pucolánové aktivity silikátového materiálu na popsaném zařízení je následující:

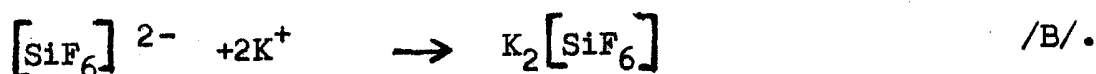
Do reakční kádinky 1 umístěné v Dewarově nádobě 2 ve vodní lázni 3 se odměří odměrnou baňkou 6 přesné množství 100,0 ml vytemperované zředěné kyseliny dusičné o koncentraci 2 mol/litr jako reakčního roztoku 7. Teplota vodní lázně 3 se nemá lišit více než o 0,5°C od teploty laboratoře, kterou je výhodné udržovat konstantní, nejlépe na $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Do dávkovače 12 se naváže 1 g tuhého vzorku 13, uzavře se vodotěsným víčkem 14 a dávkovač 12 se vsune do otvoru 11 vysunovatelného víka 8. Ponorná pipetka 17 s výtokovou trubičkou 18 se naplní roztokem prvního činidla 21; kterým je zředěná kyselina fluorovodíková, a to z polyetylenové zásobní láhve 19 přetlakem vzduchu vedeného trubičkou 23, čímž činidlo 21 přetéká plnicí trubičkou 25 do ponorné pipetky 17. Tato trubička 25 je vertikálně posunovatelná a volitelná hloubka zasunutí jejího konce v pipetce určuje objem roztoku činidla 21 v ponorné pipetce 17. Jakmile přitékající roztok činidla 21 dosáhne ke konci plnicí trubičky 25 v ponorné pipetce 17, uvolní se ručně nebo elektromechanicky přetlak vzduchu a přebytečný roztok činidla 21 nad nastavený objem přeteče samospádem z ponorné pipetky 17 do zásobní láhve 19. Nato se spustí vysunovatelné víko 8 a zapne míchadlo 5. Na neznázorněný Wheatstoneův můstek se přivede vhodné napětí, například 1 V. Neznázorněný digitální milivoltmetr se nastaví na nulu a pisátko neznázorněného zapisovače o vhodné zvolené citlivosti se posune na kraj záznamového papíru. Pak se tuhý vzorek 13 zvolna vytlačí i s vodotěsným víčkem 14 z dávkovače 12 do reakčního roztoku 4 zředěné kyse-

liny dusičné v koncentraci 0,5 až 6 mol/litr v reakční kádince 1, na digitálním displeji milivoltmetru se odečte maximální dosažená hodnota a запиše například na papír zapisovače, který zaznamenává průběh celé reakce v časové závislosti. Pas se opět nastaví nula na číslicovém voltmetru i na zapisovači a elektrickým dmychadélkem připojeným k hornímu konci 27 ponorné pipetky 17 nebo mechanicky se vstříkne 10 ml roztoku prvního činidla 20 a to zředěné kyseliny fluorovodíkové (1+1) z ponorné pipetky 17 do reakční směsi v reakční kádince 1 a stejným způsobem se запиše průběh této reakce. Nato se naplní ponorná pipetka 17 druhým činidlem 22 a to nasyceným roztokem dusičnanu draselného v roztoku zředěné kyseliny dusičné o koncentraci 0,2 mol/litr a nechá se opět asi jednu minutu temperovat. Na digitálním milivoltmetru i na zapisovači se nastaví nula a do reakční směsi se vstříkne 10 ml druhého činidla 22, to je roztoku draselné soli. K teplotnímu impulsu na registračním záznamu se opět připiší odpovídající údaje v mV z digitálního displeje, zejména hodnota v okamžiku vstříku druhého činidla 22 a dosažené maximum.

Pak se provede kalibrační měření pomocí alespoň dvou navážek například 0,3 a 0,8 g čistého amorfního oxidu křemičitého SiO_2 , v němž se předem stanoví obsah vody jako ztráta žíháním. Tyto navážky se zpracují zcela stejným postupem jak bylo uvedeno pro 1 g tuhého vzorku 12. Při těchto kalibracích je první teplotní impuls zanedbatelný a udává v podstatě smáčecí teplo. Druhý teplotní impuls je úměrný obsahu oxidu křemičitého reagujícího v kyselém prostředí se zředěnou kyselinou fluorovodíkovou podle rovnice



a třetí impuls je pak zcela specifický pro obsah oxidu křemičitého, který ve formě komplexního fluorokřemičitanového iontu reaguje s draselnou solí za vzniku sraženiny K_2SiF_6 ^{fluorokřemičitan draselný} podle rovnice



Ze zjištěných hodnot výšek teplotních impulsů reakcí (A) i (B) pro navážky amorfního oxidu křemičitého při kalibračních experimentech se sestojí kalibrační graf závislosti teplotních

impulsů na přítomném množství oxidu křemičitého v mg. Při vyhodnocování výsledků rozboru pucolanických materiálů se pak z tohoto kalibračního grafu odečte množství aktivního oxidu křemičitého v mg v navážce vzorku 1 g a přepočítá na procenta. Z reakce (B) s draselnou solí vypočítaný obsah aktivního oxidu křemičitého se porovná s hodnotou zjištěnou méně specifickou reakcí (A). Pokud tato reakce (A) poskytuje pro oxid křemičitý výsledky vyšší než při stanovení podle reakce (B), je to nutno přičíst na vrub přítomnému oxidu hlinitému v aktivní formě, který se při reakci (B) neuplatní.

Zaregistrovaný průběh reakce (A) v časové závislosti slouží k posouzení počáteční pucolánové aktivity tuhého vzorku 12. Hodnotí se poměr hodnoty tepelného zabarvení reakce po pěti minutách k celkovému reakčnímu impulsu v maximu. Čím je tento poměr bližší jedničce, tím je počáteční pucolánová aktivita materiálu větší.

Reakční rychlost podstatně závisí na jemnosti zkoušeného tuhého vzorku 12, takže tato měření umožní současně posoudit i případnou nutnost mletí zkoušeného materiálu.

Je velmi užitečné rovněž stanovit rychlou termochemickou metodou celkový obsah oxidu křemičitého ve vzorku, a to po rozkladu vzorku ve směsi zředěné kyseliny chlorovodíkové a fluorovodíkové za tepla v polyethylenové láhvi se zpětným chladičem. Stanovení netrvá déle než 40 minut a jeho výsledek je velmi důležitý z hlediska komplexnějšího posouzení vlastností zkoušeného materiálu. Je-li celkový obsah oxidu křemičitého ve vzorku podstatně vyšší než obsah okamžitě aktivního oxidu křemičitého, může se při dlouhodobé reakci pucolánové přísady s vápenatou složkou v již utuhlé maltovinové směsi tato okamžitě nereagující část oxidu křemičitého SiO_2 postupně projevoval nepříznivým ovlivněním pevností.

Způsob podle vynálezu lze též aplikovat na řešení řady dalších problémů v silikátové chemii i k různým kontrolním zkouškám v praxi. Tento způsob může sloužit při stanovení poměru aktivního oxidu vápenatého a dikalciumsilikátu v hydraulickém vápně, při stanovení aktivity strusek i dalších

silikátů, obecně k hodnocení jejich sklovitého amorfního stavu i stupně odskelnění, při zjišťování stupně aktivace různých pucolanických i jiných materiálů jakož i pro určení optimálních podmínek této aktivace, pro sledování vzniku a rozkladu různých fází při výzkumu žárovzdorných materiálů případně obecně silikátů za vyšších teplot, při výzkumu struktury a rekrystalisace skla, pro zjišťování aktivity kameniva pro výrobu betonu, pro kontrolu stejnorodosti keramické suroviny.

Popsané zařízení lze použít obecně pro různé seriové rozbery, například pro rychlé stanovení obsahu síranů v popílku, cementech a podobně, stanovení hydratačního tepla cementu, stanovení obsahu celkového oxidu křemičitého v nejrozličnějších minerálních surovinách, pro stanovení aktivní složky v páleném vápně, stanovení obsahu oxidu vápenatého ve vápnopopílkové směsi, stanovení některých vlastností strusek i jejich chemického složení, stanovení smáčecích tepel různých práškových materiálů, což umožňuje výpočet jejich měrných povrchů a podobně.

1. Způsob stanovení pucolánové aktivity silikátových materiálů, vyznačující se tím, že se do reakčního roztoku, tvořeného silnou minerální kyselinou, například kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou, vpraví nejprve navážka tuhého vzorku v práškovité formě, pak zředěná kyselina fluorovodíková o koncentraci $c/\text{HF}/ = 1$ až 12 mol/l a nakonec roztok rozpustné draselné soli, s výhodou okyselený nasycený roztok dusičnanu nebo chloridu draselného, přičemž se po každém přidavku změří změna teploty směsi, způsobená každou ze tří proběhlých reakcí, načež se provede kalibrace navážkami čistého amorfního oxidu křemičitého.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se navážka tuhého vzorku v práškovité formě vnaší do směsi kyselin, v níž je silná minerální kyselina o koncentraci $c/\text{H}^+ / = 0$ až 10 mol/l a kyselina fluorovodíková o koncentraci $c/\text{HF}/ = 0,1$ až 10 mol/l a po proběhlé reakci se přidá roztok rozpustné draselné soli, s výhodou nasycený roztok dusičnanu draselného, přičemž se po každém přidavku změří změna teploty směsi, způsobená každou z proběhlých reakcí.

1 výkres

